

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU MARDI 17 JUILLET 1928.

PRÉSIDENTE DE M. MAURICE HAMY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **LUSIN**, professeur à l'Université de Moscou, qui assiste à la séance.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Autoxydation et action antioxygène. Propriétés catalytiques des composés phosphorés.* Note ⁽¹⁾ de MM. **CHARLES MOUREU**, **CHARLES DUFRAISSE** et **MARIUS BADOCHÉ**.

Du point de vue de notre théorie générale de l'action antioxygène, qui relie la propriété catalytique à l'oxydabilité, les composés du phosphore, en raison des nombreux degrés d'oxydation de cet élément, présentaient un intérêt tout particulier.

Les catalyseurs ont été essayés à une dose voisine de 1 pour 100.

Halogénures de phosphore. — Le trichlorure et l'oxychlorure, le tribromure et l'oxybromure, se montrent, en général, prooxygènes vis-à-vis de l'essence de térébenthine et du styrolène et antioxygènes vis-à-vis des aldéhydes. Mais ces corps sont des catalyseurs énergiques de polymérisation pour les hydrocarbures comme pour les aldéhydes, et ce phénomène masque souvent leur action antioxygène.

Citons, comme exemple d'action catalytique vis-à-vis de l'autoxydation, le cas de l'oxybromure de phosphore opposé au styrolène, dont la vitesse

⁽¹⁾ Séance du 25 juin 1928.

d'oxydation est plus que centuplée. Le même corps, opposé à l'aldéhyde benzoïque, en a pratiquement empêché l'autoxydation pendant 47 jours.

Le tribromure est très actif comme antioxygène (et déjà à la dose de 1 pour 1000) vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque.

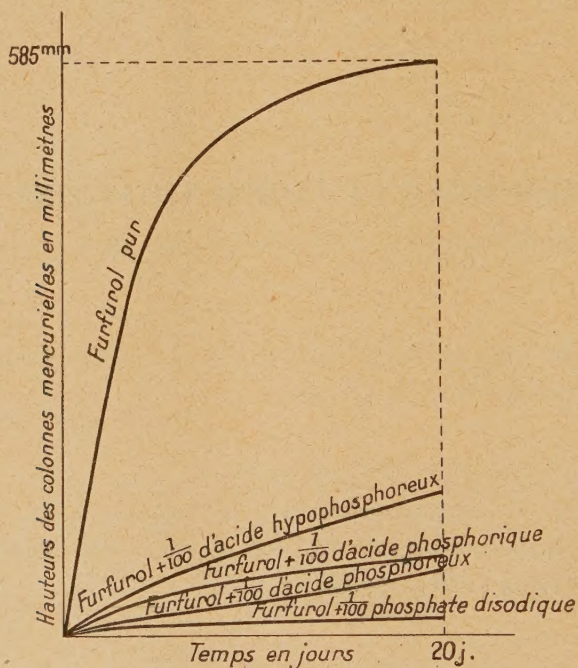


Fig. 1.

Acide hypophosphoreux. — Bon antioxygène vis-à-vis de l'essence de térébenthine, moins actif vis-à-vis du furfural et de l'aldéhyde benzoïque.

Les hypophosphites se montrent également actifs dans certains cas. Par exemple, l'hypophosphite de baryum ralentit notablement l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, et il en est de même de l'hypophosphite de sodium opposé au sulfite disodique en liqueur légèrement alcaline.

Acide phosphoreux. — Bon antioxygène vis-à-vis du furfural. Le phosphite disodique ralentit notablement l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque.

Acide phosphorique. — Bon antioxygène vis-à-vis du furfural (234 jours d'observation). Il ralentit l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque et, tout au moins dans les premiers temps, celle du styrolène, lequel s'oxyde ensuite notablement plus vite que le témoin. Le phosphate disodique est un très bon antioxygène pour le furfural (234 jours d'observation). Il

ralentit nettement l'autoxydation du sulfite disodique en solution légèrement alcaline ⁽¹⁾.

Phosphines. — Les phosphines tertiaires sont, en principe, de bons anti-oxygènes. La diméthylphénylphosphine, la diéthylphénylphosphine, la

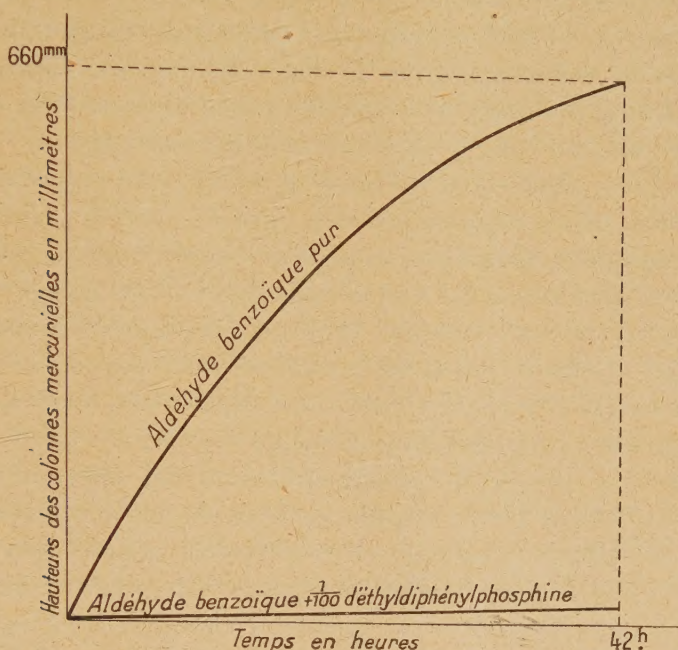


Fig. 2

méthylphénylphosphine, l'éthylphénylphosphine, protègent bien l'aldéhyde benzoïque, le furfurool, le styrolène. La diméthylphénylphosphine et la méthylphénylphosphine ralentissent considérablement l'oxydation du sulfite disodique en solution acide comme en solution alcaline. La triphénylphosphine se montre, en général, moins active; toutefois, elle constitue un bon antioxygène vis-à-vis de l'essence de térébentine.

Les phosphines primaires et secondaires sont beaucoup moins actives. La phénylphosphine et la diphenylphosphine n'ont ralenti que fort peu l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque; l'une et l'autre accélèrent notablement (coefficient 7 avec la diphenylphosphine) l'oxydation du styrolène.

(¹) Les éthers phosphoriques paraissent être moins actifs.

S. Sakuma (*Bioch. Zeitsch.*, 68, 1923, p. 142, d'après *Chem abstr.*) a signalé que les pyrophosphates sont empêchants vis-à-vis de l'autoxydation de la cystéine.

Le sulfure de diéthylphénylphosphine $\text{PS}(\text{C}^2\text{H}_5)^2(\text{C}^6\text{H}_5)$ est un bon antioxygène vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque et du-furfurol.

Considérations générales. — *a.* Parmi les observations qui viennent d'être résumées, nous croyons devoir appeler spécialement l'attention sur les résultats obtenus avec l'acide phosphorique et ses dérivés. On pourrait être surpris de trouver chez ces corps des propriétés catalytiques, si l'on oubliait qu'ils ne représentent pas le degré ultime d'oxydation du phosphore ⁽¹⁾ : il ne peut donc y avoir aucune difficulté à admettre que l'acide phosphorique est peroxydable au sens requis par notre théorie.

Nous saisisons volontiers la présente occasion pour rappeler l'opinion, sur laquelle nous avons maintes fois déjà insisté, que l'oxydabilité requise pour qu'une substance puisse être catalyseur d'autoxydation (peroxydation par le peroxyde primaire $\text{A}[\text{O}^2]$ à potentiel d'oxydation très élevé) est une condition fort peu limitative et que, en réalité, la plupart des corps doivent éventuellement pouvoir fonctionner comme catalyseurs d'autoxydation (négatifs ou positifs), seules les conditions expérimentales dans lesquelles ils manifestent cette propriété étant variables des uns aux autres ⁽²⁾. C'est ainsi que l'activité de l'acide phosphorique ou des phosphates est très intense vis-à-vis du furfurol, notable vis-à-vis du sulfite disodique, faible vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque et du styrolène, tandis qu'elle a paru sensiblement nulle vis-à-vis d'autres matières. Nous nous sommes d'ailleurs assurés que les actions observées étaient bien propres à l'acide phosphorique, et non à l'un des produits inférieurs d'oxydation du phosphore dont il aurait pu être souillé : on a chaque fois vérifié que le pouvoir réducteur de l'acide mis en œuvre était négligeable, et, de plus, nous avons, pour des expériences de contrôle, préparé spécialement l'acide soit par hydratation de l'anhydride (dont on avait vérifié l'absence de pouvoir réducteur), soit, surtout, par hydrolyse de l'oxychlorure très soigneusement rectifié.

b. Étant donnée la grande importance qui a été mise en évidence de traces d'eau pour beaucoup de réactions, certains auteurs se sont préoccupés de savoir si ces mêmes traces n'étaient pas également indispensables

(1) On connaît deux degrés d'oxydation du phosphore supérieurs à celui qui correspond à l'acide phosphorique : on a préparé, en effet, un acide perphosphorique et un acide monoperphosphorique, qui ont fait l'objet d'intéressantes études (Fichter).

(2) Nous rappelons que l'oxygène O^2 lui-même est peroxydable dans les conditions de certaines autoxydations et peut alors fonctionner comme antioxygène [ex. : autoxydation du phosphore, qui peut peroxyder l'oxygène (formation de O^3) et qui est entravée par une concentration trop grande en oxygène].

pour l'autoxydation, et, à cet effet, ils ont préparé des substances autoxydables « ultra-sèches », en vue de rechercher si dans cet état elles étaient encore capables d'absorber l'oxygène libre. Nos observations montrent combien il sera difficile de faire la preuve de cette action de l'eau. On s'en rend tout d'abord compte pour le cas le plus fréquent, où l'on emploie comme matière « ultra-desséchante » l'anhydride phosphorique, lequel, comme nous venons de le voir, peut être suspecté d'exercer dans les expériences dont il s'agit une action antioxygène propre, et absolument indépendante de son action desséchante, puisqu'il peut la produire à l'état hydraté ($P^2O^5 \rightarrow PO^3H^3$), à l'état de phosphate disodique et même à l'état de phosphate disodique en solution aqueuse (phosphate disodique agissant sur la solution aqueuse de sulfite disodique). La même remarque peut être faite au sujet des autres réactifs desséchants que l'on est susceptible d'employer. Nous croyons d'ailleurs devoir faire observer que, même quand on a distillé le produit après l'action du réactif desséchant, il pourra y avoir à redouter la présence d'impuretés perturbatrices dues à l'action à chaud du produit que l'on aura distillé sur l'agent de dessiccation.

c. Le phosphate d'ammonium est employé comme ignifuge. Étant donnée la netteté des actions antioxygènes que, déjà à froid, l'acide phosphorique a manifestées dans nos expériences, il n'est pas déraisonnable de supposer qu'une action analogue puisse s'exercer ici : le pouvoir ignifuge du phosphate d'ammonium pourrait être dû à une action antioxygène de son produit de pyrogénéation, l'acide métaphosphorique, sur les matières en ignition.

d. Les expériences relatées plus haut montrent que la présence de phosphates n'est pas négligeable vis-à-vis des phénomènes d'autoxydation dans les milieux naturels ou artificiels.

MICROBIOLOGIE DU SOL. — *Sur l'application agronomique d'une épreuve microbiologique.* Note ⁽¹⁾ de M. S. WINOGRADSKY.

L'idée de se servir de la culture microbienne pour déceler la présence dans le sol de certains amendements ou engrais n'est pas neuve. Elle a été développée surtout par M. Christensen ⁽²⁾ qui se servait des cultures de l'*Azotobacter* pour ce but ⁽²⁾. Sensible à une réaction acide, même

⁽¹⁾ Séance du 9 juillet 1928.

⁽²⁾ HARALD CHRISTENSEN, *Studien über den Einfluss der Bodenbeschaffenheit auf das Backterienleben, etc.* (Centralbl. f. Bakt., 43, II, 1915, p. 1-166).

très faible, sa pullulation est favorisée par la chaux; elle réclame de l'acide phosphorique soluble, au même titre que les microbes et les plantes en général; le développement vigoureux du microbe dans le sol est donc bien susceptible d'indiquer la présence de ces éléments fertilisants, alors qu'au contraire le refus de pulluler est une preuve de leur absence.

Ainsi conçue, l'épreuve de l'*Azotobacter*, ou *Azotobacter-test* (*Azotobacter-probe* des auteurs allemands), n'était pourtant jamais basée sur la culture de ce microbe dans son milieu naturel, mais uniquement sur sa culture dans une solution de mannite (pourvue de sels minéraux nécessaires, mais sans azote), additionnée de l'échantillon de terre soumis à l'épreuve, à raison de 10 pour 100. S'agissait-il de chaux, on en privait le liquide artificiel, de sorte que l'*Azotobacter* qu'on y ensemait était réduit à la chaux que contenaient les 5 grammes de la terre ajoutée : une culture prospère devait indiquer que l'échantillon en est suffisamment pourvu, une culture faible ou nulle le contraire. S'il s'agissait d'acide phosphorique, c'est le phosphate qu'on supprimait, et c'est alors sa présence à l'état soluble ou son absence dans la terre qu'indiquait le résultat de la culture.

La méthode prête beaucoup à la critique pour la raison évidente que les conditions de développement dans ce milieu artificiel ne sont guère comparables à celles du milieu naturel. Dans le premier, le microbe est forcé de subir notamment : 1° une aération bien insuffisante; 2° la concurrence des anaérobies, producteurs d'acide gras, qui envahissent rapidement le liquide en le saturant d'acide carbonique; enfin 3° la pullulation massive des protozoaires qui le dévorent; tandis que dans son milieu naturel il est bien à l'abri de ces agents déprimants ou le décimant. La réaction du microbe, et partant sa faculté de servir d'indicateur, ne peuvent donc être identiques dans les deux cas.

On ne peut nier, tout de même, un certain parallélisme entre la culture spontanée et la culture artificielle, et c'est grâce à lui que l'*Azotobacter-test*, mis en œuvre sous forme d'enquête sur un grand nombre d'échantillons de terre, a pu donner des résultats se rapprochant de la réalité. Ainsi, d'après Christensen (1), le savant danois qui a étudié un nombre considérable de terres danoises au point de vue de leur besoin en chaux, l'épreuve microbiologique aurait été d'accord avec la réalité dans 90 pour 100 des échantil-

(1) *Untersuchungen über einige neuere Methoden zur Bestimmung der Reaktion und der Kalkbedürfnisses des Erdbodens* (Intern. Mitt. Bodenk., 13, 1923, p. 111-146).

lons éprouvés. Niklas, qui a exécuté avec ses collaborateurs une très large enquête sur le besoin en acide phosphorique des terres de Bavière, conclut que la correspondance entre les données de cette épreuve et les expériences dans les champs serait « satisfaisante », ou en chiffres : avec 70 pour 100 des échantillons l'accord était bon, avec 14,5 moins bon, enfin avec 15,5 pour 100 franchement mauvais ⁽¹⁾.

Même en acceptant le taux de 10 à 15 pour 100 d'erreur, — qui nous paraît plutôt inférieur à la réalité —, il est clair que le procédé ne saurait être appliqué dans la pratique des analyses du sol. Autrement dit, l'*Azoto-bacter-test* sous sa forme actuelle n'a quelque valeur qu'en qualité d'une épreuve sommaire, ou d'orientation, mais non en qualité d'une épreuve individuelle, au même titre qu'une analyse chimique.

Pour que l'épreuve microbiologique puisse prétendre à un degré d'exactitude suffisant pour son emploi courant, elle doit être nécessairement directe, dans le même sens qu'une expérience de végétation en pots ou dans les champs.

Rien n'est plus facile que de répondre à cette exigence depuis qu'on sait qu'il suffit d'ajouter à la terre une petite dose de substance hydrocarbonée — mannite, glucose, amidon, etc. — pour provoquer une culture spontanée des *Azotobacters*, facile à apprécier au moyen de l'examen microscopique ou bien à l'œil nu. Pour la pratique c'est la *méthode des plaques de terre moulée* qui est préférable, n'exigeant pas d'examen microscopique ⁽²⁾.

Rappelons le procédé, décrit en détail dans les Mémoires cités.

On incorpore à de la terre fine de l'amidon pulvérisé à raison de 3-5 pour 100, si la terre est lourde, de la mannite pure à la dose de 1 pour 100, avec en plus 20 pour 100 de *kaolin lavé médicinal en poudre*, si la terre est légère. On divise en trois portions dont l'une, marquée 0 (zéro), est travaillée en pâte épaisse avec un peu d'eau distillée ; la seconde, marquée Ca, de même, mais après addition de 2 à 3 pour 100 de carbonate de chaux ; enfin, la troisième est rendue pâteuse au moyen d'une solution à 1 pour 1000 de phosphate mono- et bisodique donnant un pH égal à 7,0-7,1. Les pâtes sont pressées dans de petites soncoupes Petri de 4 à 6^{cm} de diamètre jusqu'à

⁽¹⁾ H. NIKLAS und A. HOCK, *Die biochemische Azotobaktermethode zur Prüfung der Phosphorbedürftigkeit der Böden* (*Die Ernährung der Pflanze*, 19, 1927, p. 297-300).

⁽²⁾ Voir *Études sur la Microbiologie du sol* : II. *Sur les microbes fixateurs d'azote* (*Ann. Inst. Pasteur*, 40, 1926, p. 455-520) ; III. *Sur le pouvoir fixateur des terres* (*Ibid.*, 42, 1927, p. 36-62).

les remplir entièrement. On polit enfin la surface de ces plaques, ou pastilles, au moyen d'une lame de verre humectée d'eau.

Au bout de 48 heures à 36°, on constate sur leur surface une éruption de colonies d'*Azotobacter* bien visibles à l'œil nu, plus ou moins nombreuses selon la densité des germes dans l'échantillon donné.

Trois cas pourront se présenter :

1° Les trois plaques sont parsemées de colonies sans présenter des différences : la terre est bien pourvue de chaux et d'acide phosphorique.

2° La plaque o est vide de colonies, P également, on n'en trouve que sur Ca : la terre manque de chaux ou de basicité, en général.

3° Pas de colonies sur o, ni sur Ca, il n'y en a que sur P : déficit en acide phosphorique.

On trouve des photogrammes très démonstratifs de l'aspect de ces plaques dans le troisième des Mémoires cités.

Les différences ne sont pas toujours si tranchées que l'on y voit ; pourtant, même graduées, elles permettent de reconnaître s'il y a déficit en chaux ou en acide phosphorique.

En ce qui concerne le premier, l'épreuve microbiologique a surtout de l'importance quand il s'agit de décider si le chaulage ou le marnage d'une terre n'accusant plus de calcaire au calcimètre est à entreprendre aussitôt possible, ou s'il peut être encore différé.

Quant à l'acide phosphorique, on sait que l'incertitude qui règne sur la valeur des méthodes chimiques pour apprécier l'assimilabilité de ses diverses combinaisons dans le sol fait tendre de plus en plus les idées vers l'adoption d'une méthode biologique. L'une des plus parfaites paraît être celle de Neubauer ⁽¹⁾ qui consiste à épuiser 100^g d'un sol donné par un semis de seigle et de doser dans les plantules récoltées au bout de 18 jours l'acide phosphorique assimilé. Elle exige pourtant trop de travail et de temps pour devenir une méthode courante. En tout cas, elle ne supporte aucune comparaison sous le rapport de la rapidité avec l'épreuve microbiologique que nous proposons, dont la manipulation, d'une simplicité élémentaire, ne prend qu'une quinzaine de minutes et qui répond déjà au bout de 48 heures aux questions posées.

Remarquons encore que l'*Azotobacter* jouit bien à tort de la réputation

⁽¹⁾ NEUBAUER et SCHNEIDER, *Die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen und ihre Anwendung auf die Bestimmung des Nährstoffgehaltes der Böden* (Z. f. Pfl. u. Düngg., A, 1923, p. 329).

d'un microbe exigeant par rapport à son approvisionnement en acide phosphorique; d'après nos expériences, il est au contraire extrêmement résistant à l'inanition phosphorée, au point que l'on constate des pullulations notables avec fixation d'azote dans des milieux ne contenant que des traces indosables d'acide phosphorique. Si donc il se refuse de pulluler dans son milieu sans addition de phosphate, on peut être certain que le déficit en cet aliment minéral est bien grave et que l'application d'un engrais phosphaté est des plus urgentes.

Bien entendu, la méthode telle quelle n'est applicable qu'à des terres non dépourvues de germes *Azotobacter*. Ceux-ci font défaut régulièrement dans les terres acides, dont le besoin en chaux est bien apparent. Voudrait-on éprouver leur besoin en acide phosphorique, il n'y aurait qu'à recourir à l'ensemencement de l'échantillon avec une culture d'*Azotobacter*, après avoir incorporé à la terre du carbonate de chaux.

On tiendra compte, d'autre part, du fait qu'un régime intense de fumure azotée tend à réduire la densité des germes de ce fixateur dans le sol jusqu'à une valeur bien faible.

Mais, malgré ces limitations, la méthode est susceptible de fournir à l'agriculture dans la grande majorité des cas des renseignements intéressants, et cela au prix d'un minimum rare de temps et d'efforts dépensés.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

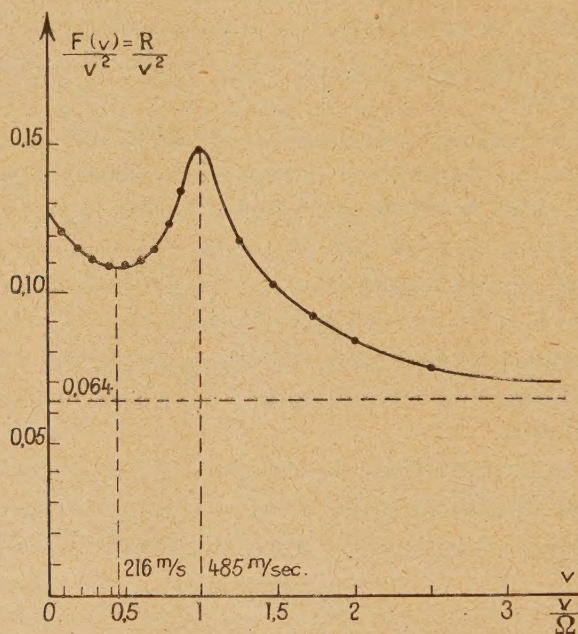
Les Caféiers du Globe. Fascicule I. *Généralités sur les Caféiers*, par AUG. CHEVALIER. (Présenté par M. H. Lecomte.)

HYDRODYNAMIQUE. — *Une interprétation théorique de la courbe balistique expérimentale $\frac{F(y)}{y^2}$* . Note ⁽¹⁾ de M. S. **DRZEWIECKI**, présentée par M. Hadamard.

Admettant, conformément à la théorie cinétique des gaz, une distribution isotrope des vitesses moléculaires et, pour chaque gaz, une moyenne quadra-

⁽¹⁾ Séance du 9 juillet 1928.

tique constante de ces vitesses, il est possible de représenter géométriquement l'unité de masse d'un gaz par une sphère représentative de rayon $\bar{\Omega}$ (moyenne quadratique des vitesses moléculaires), sur la surface de laquelle N molécules de masse m se trouveraient uniformément réparties, N étant le



nombre d'Avogadro. Dans ces conditions, on trouve que la pression statique d'un gaz peut s'exprimer par le moment d'inertie de la surface hémisphérique, pris par rapport au plan équatorial : $P_s = \frac{1}{3} m N \bar{\Omega}^2$.

Dans le cas d'une pression dynamique exercée sur une paroi avançant normalement dans une masse gazeuse avec une vitesse V , il est facile de montrer qu'en composant des forces vives moléculaires avec celles dues à la translation, on trouve : $P_d = P_s \left(1 + \frac{3}{2} \frac{v^2}{\bar{\Omega}^2} \right)$, expression conforme à celle de Bernoulli. Toutefois cette expression n'est admissible que pour de faibles valeurs de la vitesse V , pour la raison que le nombre de molécules actives $\frac{N}{2}$ augmente avec la vitesse V , car une partie des molécules qui fuyaient devant la paroi au repos, sont rattrapées par celle-ci lorsqu'elle est en mouvement.

Cette augmentation de la masse active cesse lorsque toutes les molécules

N sont entrées en jeu, c'est-à-dire pour $V = \bar{\Omega}$. En tenant compte de cette augmentation, l'expression de la pression dynamique deviendra

$$P_A = P_s \left(1 + \frac{3}{2} \frac{V^2}{\bar{\Omega}^2} + \frac{V^4}{\bar{\Omega}^4} \right) \quad \text{pour } V \leq \bar{\Omega}$$

et

$$P_A = P_s \left(2 + \frac{3}{2} \frac{V^2}{\bar{\Omega}^2} \right) \quad \text{pour } V \geq \bar{\Omega}.$$

Elle diffère notablement de celle de Bernoulli.

Faisant un raisonnement analogue pour la pression exercée sur la face arrière d'une paroi se déplaçant normalement dans une masse gazeuse, en tenant compte de la composition des forces vives et de la variation du nombre des molécules actives, on trouve pour l'expression de la pression arrière

$$P_R = P_s \left(1 - \frac{3}{2} \frac{V^2}{\bar{\Omega}^2} + \frac{3}{2} \frac{V^3}{\bar{\Omega}^3} + \frac{1}{2} \frac{V^4}{\bar{\Omega}^4} - \frac{3}{2} \frac{V^5}{\bar{\Omega}^5} \right),$$

qui s'annule pour $\frac{V}{\bar{\Omega}} = 1$. Dans ces conditions la résistance R à l'avancement de cette paroi, différence entre les pressions avant et arrière, deviendra

$$R = P_s \left(3 \frac{V^2}{\bar{\Omega}^2} - \frac{3}{2} \frac{V^3}{\bar{\Omega}^3} + \frac{1}{2} \frac{V^4}{\bar{\Omega}^4} + \frac{V^5}{\bar{\Omega}^5} \right),$$

jusqu'à $\frac{V}{\bar{\Omega}} = 1$ et ensuite

$$R = P_s \left(2 + \frac{3}{2} \frac{V^2}{\bar{\Omega}^2} \right) - P_A.$$

Divisant cette valeur par V^2 on trouve la fonction balistique $\frac{F(V)}{V^2}$ dont la courbe représentative déduite de l'expérience n'a pas jusqu'ici trouvé d'explication. On peut voir que la courbe théorique et la courbe expérimentale concordent d'une façon remarquable, *surtout pour les abscisses du maximum et du minimum, qui tombent aux mêmes points*. Il est bien évident que l'influence des pertes marginales ne permet pas à ces deux courbes de coïncider.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur une nouvelle méthode de spectrographie par les rayons X. Application à l'étude de l'orientation des acides gras par le mercure.* Note ⁽¹⁾ de M. JEAN-J. TRILLAT, présentée par M. M. de Broglie.

I. *Principe de la méthode.* — Les nombreux travaux effectués ces dernières années sur l'orientation des corps organiques à longue chaîne ont montré qu'il était d'un grand intérêt de pouvoir étudier les régions de séparation entre ces corps et les surfaces qui les orientent (verre-métal-eau etc.); dans la plupart des cas, la méthode du cristal tournant permet d'explorer ces domaines où se manifestent les phénomènes d'orientation. Il serait évidemment d'un intérêt encore plus grand de pouvoir étudier les surfaces de séparation liquide-air, solide-air ou liquide-liquide, puisque tout fait prévoir que ces surfaces sont aussi le siège de discontinuités en rapport avec l'adsorption, la tension superficielle, et peut-être la catalyse. C'est pour répondre à cette question que nous avons imaginé une méthode basée sur le principe suivant :

On sait que la méthode du cristal tournant nécessite une rotation du cristal afin d'obtenir successivement divers angles d'incidence du pinceau de rayons X sur la surface plane; si, au lieu de cette surface plane, on disposait de cristaux courbés, on obtiendrait automatiquement, et sans rotation, l'ensemble des raies de diffraction correspondant aux réflexions sur une famille de plans réticulaires. C'est ce qui a été obtenu notamment par M. M. de Broglie avec une feuille de mica courbée. Si, au lieu d'une surface cristalline courbe, on considère une surface obtenue en déposant une goutte liquide sur un plan, et une fente collimatrice horizontale, la forme de la goutte permettra, par sa courbure même, l'obtention d'angles Θ (entre la surface et le faisceau), variant entre 0° et une valeur déterminée par l'angle de raccordement. Si donc la surface ainsi obtenue présente des phénomènes d'orientation moléculaire sur une certaine épaisseur, il est à prévoir que l'on obtiendra ainsi des spectres de diffraction, sans avoir à déplacer ou à faire tourner ni le tube à rayons X, ni la goutte. La méthode peut évidemment s'appliquer aussi au cas d'une goutte figée obtenue par refroidissement, ou au cas d'une goutte solide ou liquide surmontée d'une couche liquide capable de l'envelopper.

(¹) Séance du 9 juillet 1928.

C'est ce que nous avons constaté dans de très nombreuses-expériences qui ont porté sur les cas envisagés ci-dessus. Le réglage est obtenu très simplement en élevant la goutte et la cupule qui la supporte de façon à couper en deux le faisceau horizontal de rayons X; l'enregistrement se fait sur films placés à des distances variables de la préparation. Nous avons constaté que le centre de la goutte peut être pris comme origine, avec une approximation très suffisante.

II. *Application à l'étude de l'orientation des acides gras par le mercure.* — Nous avons cherché à compléter nos recherches antérieures en étudiant l'orientation des acides gras par le mercure à l'aide de cette méthode. Pour cela, on dépose sur une goutte de mercure une petite quantité d'acide gras, et l'on chauffe légèrement de façon à amener la fusion de l'acide si celui-ci est solide. Le mercure se recouvre d'une pellicule de faible épaisseur provenant de l'attaque, surmontée d'une légère couche d'acide en excès.

Les spectrographies prises en des temps courts (1 à 2 heures) fournissent des spectres intenses. Les résultats détaillés seront donnés dans un autre recueil; toutefois, on peut les résumer rapidement de la façon suivante :

1° Malgré l'état liquide du mercure, on obtient une couche d'attaque parfaitement orientée, que l'acide gras soit liquide ou solide; il est donc ainsi possible d'explorer la surface de séparation entre liquide-liquide ou liquide-solide.

2° Les spectres obtenus montrent une diminution régulière de la distance entre les raies, correspondant à un accroissement linéaire de la distance réticulaire avec le nombre d'atomes de carbone, comme nous l'avions constaté sur des surfaces métalliques solides.

3° L'acide en excès donne soit son halo amorphe (s'il est liquide), soit son spectre propre (s'il est solide). Dans certains cas, nous avons observé des irrégularités provenant sans doute du polymorphisme.

4° L'influence de la température a été suivie jusqu'aux environs de 100°; même à cette température, l'orientation subsiste parfaitement, malgré l'agitation moléculaire du mercure ou de l'acide fondu.

III. *Conclusion.* — Il semble que la méthode puisse se prêter à un grand nombre d'applications nouvelles; les nombreuses expériences que nous avons faites et qui seront publiées ultérieurement soit sur des liquides, soit sur des gouttes figées, soit sur des surfaces de séparation, semblent le prouver; nous nous réservons de l'appliquer aussi à l'étude des phénomènes superficiels.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'influence du pH dans le dépôt électrolytique du cuivre en présence de gélatine.* Note ⁽¹⁾ de M. C. MARIE et M^{lle} M.-L. CLAUDEL, présentée par M. G. Urbain.

Des recherches antérieures ont montré que l'addition de gélatine à une solution de sulfate de cuivre entraînait une surcharge par rapport à la loi de Faraday dans le dépôt du métal. Cette surcharge est composée de gélatine, de sulfate de cuivre et d'eau.

Étant donnés les nombreux travaux qui ont montré l'influence de la concentration en ions H^+ sur les propriétés de la gélatine, nous avons pensé qu'il convenait de rechercher si la surcharge indiquée ci-dessus variait avec le pH des solutions de cuivre électrolysées.

Nous avons tenté en particulier de nous approcher aussi près que possible du point isoélectrique de la gélatine ($pH = 4,7$), tout en restant dans des conditions permettant un bon dépôt de cuivre.

Par neutralisation d'une solution contenant 12,5 pour 100 de SO^4Cu , $5H^2O$ au moyen de carbonate de cuivre, nous sommes arrivés à obtenir pour le pH la valeur 3,57. Une telle solution additionnée de quantités variables d'acide sulfurique nous a permis d'avoir la gamme de pH nécessaire.

Il convient de remarquer en passant que l'addition de gélatine (0,2 pour 100 dans toutes nos expériences) élève sensiblement le pH des solutions.

La gélatine en grains du commerce nous ayant donné des résultats aberrants, nous avons employé de la gélatine purifiée par la méthode de Loeb (lavages successifs à 0° en solution acétique N/128). La gélatine ainsi préparée contenait moins de 0,04 pour 100 de cendres.

La méthode expérimentale employée est celle décrite par MM. C. Marie et A. Buffat ⁽²⁾. Chaque expérience comportait un voltamètre normal, un voltamètre de comparaison contenant la solution de sulfate de cuivre employée (sans gélatine) et plusieurs bacs contenant cette même solution additionnée de gélatine (0,2 pour 100). Les dépôts de cuivre étaient effectués sur des électrodes de platine légèrement cuivrées. Le pH des solutions a été déterminé avec l'électrode à quinhydron.

⁽¹⁾ Séance du 9 juillet 1928.

⁽²⁾ C. MARIE et A. BUFFAT, *J. Ch. Phys.*, 24, 1927, p. 470.

Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus :

| | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH..... | 0,88 | 1,14 | 2,01 | 2,84 | 2,9 | 3,25 | 3,53 | 3,57 |
| Surcharges... | 2,86 | 3,59 | 4,52 | 5,2 | 5,46 | 5,58 | 5,64 | 4,52 |

Les surcharges sont indiquées en grammes et rapportées à 100^e de cuivre déposés au voltamètre de comparaison (¹).

La courbe représentant les valeurs obtenues présente un maximum très net au voisinage de pH = 3,2. Les valeurs de la surcharge diminuent ensuite à mesure qu'on s'approche du point isoélectrique.

Ces résultats indiquent donc une analogie manifeste avec ceux obtenus pour les autres propriétés de la gélatine (viscosité, gonflement, pression osmotique, etc.) qui passent toutes par un maximum pour des pH compris entre 3,2 et 3,6 et par des minima au point isoélectrique.

Il eût été particulièrement intéressant de voir si les surcharges présentaient également une valeur minimum en ce point ou même s'annulaient. Malheureusement toutes les tentatives faites pour obtenir des solutions de SO⁴Cu ayant des pH supérieurs à 3,57 ont échoué. L'addition d'acétate, de borate, de fluorure, permettait bien d'élever le pH, mais les poids des dépôts, aussi bien dans les voltamètres de comparaison que dans les voltamètres contenant de la gélatine, ne permettaient de tirer aucune conclusion des résultats obtenus.

Des expériences actuellement en cours avec des solutions de perchlorate de cuivre additionnées de fluorure de sodium et d'acide borique, permettent d'espérer la résolution du problème.

PHOTO-ÉLECTRICITÉ. — *Courant photo-électrique en fonction du champ et fatigue*. Note (²) de M. A. BLANC, transmise par M. Brillouin.

J'ai montré précédemment (³) que la forme de la courbe qui représente le courant photo-électrique en fonction du champ, dans l'air à la pression

(¹) L'aspect des dépôts change progressivement avec l'acidité. Mats'en solution acide (pH = 2,8 environ) ils deviennent plus brillants pour les pH plus élevés.

(²) Séance du 9 juillet 1928.

(³) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1835.

ordinaire, doit dépendre étroitement de la répartition des vitesses des électrons émis par le métal; tout ce qui change celle-ci influe sur la forme de la courbe. C'est parce que la répartition des vitesses dépend de la nature du métal que la forme de la courbe en dépend aussi, comme je l'ai montré, alors que toutes les autres conditions de l'expérience demeurent les mêmes.

Il est commode de faire correspondre à chaque courbe un nombre égal au rapport des deux ordonnées obtenues pour deux valeurs déterminées du champ, choisies arbitrairement, mais les mêmes pour toutes les courbes à comparer; les champs choisis, dans ce qui va suivre, sont égaux à 215 et à 1680 volts par centimètre (ils correspondent à deux points entre lesquels la courbe est grossièrement rectiligne). Pour un même métal, quand on fait varier l'éclairement à l'aide d'un diaphragme, la source lumineuse étant bien constante, les courbes obtenues appartiennent à une même famille, comme on l'a vu, et le rapport que nous venons de définir est invariable. Pour des métaux différents, au contraire, le rapport varie; les deux champs étant toujours les mêmes, à chaque métal correspond une valeur bien déterminée de ce rapport : nous l'appellerons son *rapport caractéristique*. On trouve, par exemple, les mesures étant faites sur des métaux très fatigués :

| | |
|--------------|------|
| Pour Al..... | 2,20 |
| Pour Ag..... | 1,82 |

I. Remarquons que la fréquence limite de l'argent (fréquence au-dessous de laquelle le phénomène photo-électrique ne se produit pas) est plus grande que celle de l'aluminium. Il est facile de le vérifier en interposant sur le trajet des rayons lumineux une lamelle très mince de verre (couvre-objet) qui ne laisse passer que le début de l'ultraviolet : le courant est pratiquement nul avec l'argent, tandis qu'il est encore notable avec l'aluminium. D'une façon générale, *le rapport caractéristique paraît être, comme dans l'exemple précédent, plus grand pour les métaux dont la fréquence limite est plus petite.*

II. La répartition des vitesses des électrons dépend de la fréquence de la lumière si elle est monochromatique, et de sa composition si elle ne l'est pas. *Il en est de même pour la forme de la courbe du courant photo-électrique :* pour l'aluminium, quand on interpose la lamelle de verre, le rapport caractéristique augmente et passe de 2,20 à 2,43.

III. J'ai examiné si la fatigue modifiait le rapport caractéristique du métal. Afin d'éliminer la variation du courant qui se produit pendant la durée des mesures quand la fatigue, encore faible, augmente vite, on

mesure le courant pour le premier champ, puis pour le second, puis de nouveau pour le premier : la moyenne de la première et de la troisième mesure, d'une part, et la deuxième mesure, d'autre part, servent à calculer le rapport caractéristique. L'opération est répétée de temps en temps, pendant que la fatigue augmente, l'éclairement étant bien constant. Le tableau suivant est relatif *au platine*; les temps sont comptés à partir du moment où la lame a été frottée avec du papier de verre :

| | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Temps (en minutes)..... | 10. | 25. | 40. | 55. | 85. | 115. |
| Rapport..... | 1,96 | 1,92 | 1,89 | 1,88 | 1,85 | 1,84 |

Le rapport diminue pendant que la fatigue augmente, d'abord vite, puis de plus en plus lentement, si bien qu'au bout de deux ou trois heures il a déjà à peu près la valeur qui correspond au métal très fatigué. Ainsi la forme de la courbe du courant photo-électrique en fonction du champ varie non seulement avec le métal, mais même avec son état de fatigue. Cela prouve encore que *la fatigue modifie la répartition des vitesses des électrons* (contrairement aux conclusions de Hallwachs ⁽¹⁾). Enfin la modification de la courbe est *la même que lorsque la fréquence limite augmente* : la fatigue semble donc accompagnée d'une augmentation progressive de la fréquence limite.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide picrique sur la glycyl-glycine.*

Note ⁽²⁾ de MM. A. MOREL, P. PRECEPTIS et A. GALLY, transmise par M. V. Grignard.

L'acide picrique donne avec la glycyl-glycine une combinaison définie, qui, signalée une première fois par Maillard ⁽³⁾, n'avait pas encore été obtenue sous une forme se prêtant à des déterminations cristallographiques.

Nous avons préparé ce picrate par dissolution dans l'eau de quantités équimoléculaires d'acide picrique et de glycyl-glycine, chauffage à l'ébullition et concentration jusqu'à siccité, dans le vide, à froid, de la solution aqueuse. Celle-ci a abandonné des amas d'aiguilles jaunes qui, lavées à l'éther à plusieurs reprises, puis redissoutes dans l'eau froide, nous ont donné, par évaporation très lente, de belles tablettes brillantes. L'analyse

(1) HALLWACHS, *Deutsch. Phys. Gesell. Verh.*, 14, 1912, p. 638.

(2) Séance du 9 juillet 1928.

(3) L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques*, Paris, 1913, p. 100.

chimique (azote total par la méthode de Dumas, azote aminé par la méthode de Van Slyke, acide picrique à l'état de picrate de nitron) nous a permis de préciser la constitution de ce sel, qui est un monopicate de monoglycyl-glycine : $C^6H^2(NO^2)^3OH$, $NH^2-CH^2-CO-NH-CH^2-COOH$.

Cette constitution diffère de celle du produit obtenu, dans les mêmes conditions, par l'action de l'acide picrique sur la glycine, et qui est un monopicate de diglycine : $C^6H^2(NO^2)^3OH$, $(C^2H^5NO^2)^2$, ainsi que l'ont signalé Levene et Van Slyke ⁽¹⁾.

Les caractéristiques cristallographiques du picrate de glycyl-glycine, que nous avons obtenu, sont les suivantes :

Système cristallin : monoclinique.

Tablettes holoédriques avec faces p , m , h^1 , e^1 , montrant une tendance à l'allongement suivant ph^1 ; sur quelques rares cristaux on trouve en plus des faces a $\frac{13}{10}$ extrêmement peu développées.

Angles des axes de Miller :

$$\angle Y = 90'', \quad \angle Z = 90'', \quad \angle X = 90^\circ 35'.$$

Paramètres des axes = 1,191; 1; 1,891.

Angles caractéristiques :

$$\begin{aligned} \widehat{mn} &= 80^\circ 40', & mh^1 &= 49^\circ 40', & pe^1 &= 61^\circ 52', & ph^1 &= 81^\circ 25', \\ & & h^1 a \frac{13}{10} &= 42^\circ 18'. \end{aligned}$$

Nous avons obtenu le même picrate de glycyl-glycine, en aiguilles ou en tablettes jaunes, en additionnant la solution aqueuse d'acide picrique et de glycyl-glycine d'eau de baryte et en faisant bouillir ce mélange, puis en éliminant quantitativement la baryte par l'acide sulfurique, avant de concentrer la solution. Nous n'avons pas, dans ce cas, d'accord en cela avec Abderhalden et Komm ⁽²⁾, observé la formation de dérivés rouges ou bruns de réduction de l'acide picrique, comme on en observe, si, au lieu de glycyl-glycine, on met de la cycloglycyl-glycine (anhydride du glyocolle) en réaction.

(1) LEVENE et VAN SLYKE, *Journ. biolog. Chem.*, 12, II, 1912, p. 286.

(2) ABDERHALDEN et KOMM, *Zeitschr. physiolog. Chem.*, 139, 1924, p. 197.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence de mouvements tertiaires en direction varisque dans la plaine d'Alsace septentrionale.* Note ⁽¹⁾ de MM. **J. O. HAAS** et **C. R. HOFFMANN**.

Dans la plaine d'Alsace septentrionale, entre les rivières Lauter et Bruche, un grand nombre de sondages récents ont fourni des éléments pour la synthèse des mouvements orogéniques complexes du Fossé Rhénan. Le fait que l'épaisseur des couches tertiaires augmente régulièrement vers le milieu du Fossé Rhénan était déjà connu. On en déduisait un affaissement plus accentué du Fossé dans sa partie axiale. Des études récentes nous ont permis de reconnaître que les événements durant l'affaissement ont été plus compliqués, notamment en direction longitudinale.

En considérant l'ensemble des couches qui n'ont guère été attaquées par l'érosion et qui composent le Sannoisien (de bas en haut : la zone dolomitique, la couche rouge, les couches de Pechelbronn inférieures et supérieures), nous constatons une augmentation considérable d'épaisseur du Sud au Nord. A partir de la région d'Ohlungen au sud-ouest de Haguenau, jusqu'à celle de Hoelschloch, distante de 15^{km}, l'épaisseur du Sannoisien passe d'abord lentement de 625 à 755^m, puis rapidement à 1100^m dans la région de Steinselz, à 12^{km} plus au Nord. L'accroissement se répartit régulièrement sur le reste des sous-étages du Sannoisien, à l'exception de la zone dolomitique qui, d'après les renseignements des sondages, conserve une épaisseur constante.

Le Tertiaire dans le Fossé Rhénan s'est déposé dans l'eau peu profonde d'un bassin s'enfonçant très lentement. Une augmentation de la suite normale des couches ne peut donc être expliquée que par un enfoncement localement plus rapide du sous-sol. Un tel mouvement commence à se faire sentir dans la région d'Ohlungen et atteint son maximum dans celle de Steinselz. Nous avons des raisons d'admettre qu'il diminue de nouveau au nord de cette région.

Or la carte géologique nous apprend que ce maximum d'enfoncement se trouve exactement sur l'axe du synclinal de Phalsbourg-Langenbrücken, qui traverse le Fossé Rhénan en direction N 50° E. Il est donc évident que la formation du synclinal s'est poursuivie pendant l'affaissement du

(¹) Séance du 2 juillet 1928.

Fossé Rhénan après un repos relatif durant la sédimentation de la zone dolomitique.

Jusqu'ici nous avons connu l'existence du mouvement synclinal avant et après l'Oligocène. Nous croyons avoir apporté la preuve que ce mouvement a continué également pendant le Sannoisien. Des observations sur les épaisseurs des couches stampiennes nous permettent de dire qu'il a continué même pendant tout l'Oligocène. Ce mouvement synclinal nous paraît avoir eu non seulement une influence sur l'épaisseur, mais aussi sur le faciès des couches : en nous rapprochant de la zone axiale du synclinal, nous constatons une prépondérance progressive des dépôts d'eau douce.

Au sud de cet enfoncement anormal pour le Fossé Rhénan nous en avons encore trouvé d'autres, mais beaucoup moins importants. Dans la région de Walbourg les couches de Pechelbronn supérieures accusent localement une augmentation d'épaisseur de 60^m. La région au Sud entre Ohlungen et la Bruche n'a été étudiée que par quelques rares sondages. Pourtant les résultats obtenus permettent de localiser un enfoncement considérable avec un épaissement des couches de Pechelbronn supérieures dans la région de Brumath (les couches inférieures n'ont pas été traversées). On pourrait être tenté de mettre ce synclinal en relation avec le synclinal carbonifère de Schirmeck-Baden-Baden en direction varisque dont le mouvement se serait ravivé dans le Sannoisien. Au sud de ce synclinal, le Sannoisien reprend son allure normale au moins jusqu'à la Bruche.

Nous constatons donc dans le Fossé Rhénan non seulement un enfoncement dans la direction rhénane (N 15° E), mais un autre contemporain de direction varisque (N 50° E). Ajoutons que l'influence de ces deux directions tectoniques se fait encore sentir pendant les mouvements orogéniques post-oligocènes.

CRYPTOGAMIE. — *Schizophytes du cæcum du Cobaye* : *Anabæniolum*.

Note (¹) de MM. G. NADSON et N. KRASSILNIKOV, présentée par M. Molliard.

M. Langeron a découvert un organisme curieux, vivant dans l'intestin de l'homme et des animaux présentant une grande ressemblance avec l'Algue bleu *Anabæna*. Il lui a donné le nom de *Anabæniolum* (¹). Il nous est sou-

(¹) *Annales de Parasitologie*, 1, 1, 1923, p. 118.

vent arrivé de rencontrer *Anabæniolum* dans le cæcum de cobayes sains et nous pouvons faire part des observations suivantes sur sa structure et son développement. *Anabæniolum Langeroni*, nov. sp., une espèce nouvelle que nous avons dédiée à M. Langeron, a de courts trichomes formés de 2, ou rarement de 4 cellules en voie de division. Ces dernières sont rondes; leur diamètre est de 4,2-4,5 μ (fig. 1, 4); quelques-unes atteignent même 8-12 μ de longueur (fig. 2, 3). Nous avons pu constater la forma-



tion de *spores endogènes*, ce qui constitue un fait d'un intérêt incontestable; il se forme dans la cellule une seule spore sphérique, quelquefois elliptique, d'un diamètre de 2 μ (fig. 1-6, s). Une partie du contenu cellulaire donne naissance à la spore, ou plutôt à son ébauche, qui est entourée de l'autre partie ou épiplasme. La jeune spore diminue ensuite de volume jusqu'à ce qu'elle ait atteint les dimensions qui lui sont propres et se recouvre d'une membrane épaisse et réfringente (fig. 6, s', spore en voie de formation; fig. 1-6, s, spores mûres). Les spores se forment dans les cellules sphériques aussi bien que dans celles plus allongées (fig. 1-2).

Une deuxième forme (*fig. 7-11*), qui paraît être une variété de la première, en diffère par le moindre diamètre de ses cellules ($3-3,5\mu$); les trichomes, comptant jusqu'à 18 cellules, sont plus longs; les spores sphériques mesurent de $1,8$ à 2μ . Au milieu ou aux extrémités des trichomes se rencontrent des cellules rondes plus grandes à membrane épaisse et à contenu aqueux transparent, offrant une grande ressemblance avec les hétérocystes de l'*Anabæna*. Nous avons donné le nom de *Anabæniolum longum* nov. sp. à une troisième forme (*fig. 12-14*) à cause de la longueur de ces trichomes formés de nombreuses cellules elliptiques (jusqu'à 200), mesurant $1,6-1,8 \times 2,3\mu$. On peut voir des plasmodesmes aux endroits de jonction des cellules. Il se forme une *endospore* dans des cellules plus grandes, allongées ($2,5-3,8 \times 4,5-8\mu$), souvent pyriformes ou cunéiformes. Cet amincissement des cellules à un bout est un des caractères particuliers de l'espèce décrite. Les cellules sporifères se rencontrent dans les trichomes ou à l'état isolé ou par groupes. Les spores sont parfaitement sphériques et se forment au milieu de la cellule ou vers une de ses extrémités (*fig. 12-14, s*; 13, *s*, spore sortant de la cellule mère). Le mode de formation des spores est le même que chez *Anabæniolum Langeroni*.

La structure de la cellule d'*Anabæniolum* correspond à celle des Algues bleues. La gaine mucilagineuse incolore autour du trichome est faiblement développée. Dans la cellule vivante, on peut constater une tache incolore à fine granulation qui est le *corps central* (*fig. 5c, 10-11c*), c'est-à-dire l'équivalent du noyau cellulaire. Il devient plus apparent après l'action d'un réactif iodé (*fig. 12c*), et est nettement visible sur les préparations fixées avec de l'alcool iodé ou du picroformol et colorées ensuite avec du bleu de méthylène (*fig. 3, 4, 7, 8, 14*), ou mieux encore avec de l'hématoxyline ferrique (*fig. 1, 9*). Le protoplasme périphérique contient un ou plusieurs corpuscules métachromatiques assez gros (*fig. 5-11m*).

Il est presque hors de doute que *Anabæniolum* provient phylogénétiquement d'*Anabæna* ou de quelque autre Algue bleue proche de celle-ci. La vie dans l'intestin a provoqué les changements suivants : perte du pigment (chlorophylle, etc.) et vie saprophytique; raccourcissement des hormogonies et souvent désarticulation du trichome en cellules isolées, ce qui explique peut-être la rareté des hétérocystes. Enfin, fait particulièrement intéressant, l'organisme est devenu apte à former des spores endogènes à la façon des bactéries. Les détails et les conclusions théoriques seront exposés dans un article spécial.

PARASITOLOGIE VÉGÉTALE. — *A propos du cycle évolutif de Pemphigella follicularia* Pass. Note ⁽¹⁾ de M. R. DIEUZEIDE, présentée par M. P. Marchal.

Houard, dans ses *Zoocécidies du nord de l'Afrique* ⁽²⁾, a décrit et figuré sur *Pistacia atlantica* Desf. des galles qu'il attribua à un *Pemphigus* sp. Les échantillons avaient été recueillis par cet auteur, le 26 avril 1910, dans les Gorges du Rummel à Constantine (Algérie). Ces cécidies sont, d'ordinaire, développées en deux moitiés symétriques de part et d'autre de la nervure médiane, qui s'infléchit. Ces petites boursoufflures sont parfois situées sur un côté de la foliole. Dans les deux cas elles font hernie sous forme d'outres ovoïdes à la face inférieure de la foliole, peu déformée quant à son aspect général et s'ouvrent par une fente à la face supérieure. Elles mesurent en moyenne 8^{mm} sur 4^{mm} et présentent une belle teinte carminée. Il peut en exister plusieurs sur le même organe foliaire.

Houard ne pouvait les rapporter à l'action de *Pemphigella utricularia* Pass. et les rapprochait de galles décrites par Rubsaamen sur *Pistacia mutica* Fisch. et Meyer. Fockeu aurait examiné des déformations analogues sur *Pistacia terebinthus* L. de Palestine et Trotter les aurait également observées en Italie.

J'ai eu l'occasion d'étudier à Alger de semblables cécidies sur *Pistacia atlantica* Desf., un lot de ces arbres étant planté dans le Jardin Botanique de l'Université.

Dès la mi-février, les premières feuilles apparaissent. Au début de mars et jusque vers le milieu de ce mois, on assiste à la naissance de ces cécidies. Les toutes jeunes folioles, encore ployées le long de la nervure médiane, sont piquées par une fondatrice, qui provoque un gonflement prenant rapidement une couleur rouge. Puis le reste du limbe continue à croître normalement, et en définitive la foliole, souvent peu différente de ses voisines, porte appendue à sa face inférieure le petit utricule pourpre dont nous avons parlé. Signalons toutefois que l'organe foliaire peut être frappé d'arrêt de développement et être réduit à une larme rouge. La fondatrice qu'elle contient engendrera sa descendance 10 à 15 jours plus tard.

On constate que les jeunes issus de cette fondatrice sont toujours en très

⁽¹⁾ Séance du 9 juillet 1928.

⁽²⁾ *Ann. Soc. Ent. France*, 81, 1912, p. 117.

petit nombre auprès d'elle. Parfois, après avoir remarqué leur présence, on ne les retrouve plus, et ils seront remplacés par d'autres au bout d'un jour ou deux.

La comparaison de ces jeunes pucerons avec les fondatrices de la galle folliculaire (due à *Pemphigella follicularia* Pass.) ne permet de faire entre les deux aucune différence. Or j'avais constaté que les galles folliculaires, très communes sur les mêmes arbres, apparaissaient postérieurement aux galles vésiculaires.

Des expériences poursuivies en 1927 et 1928 ont montré que, si l'on vient à placer des galles vésiculaires au voisinage d'une feuille saine, les jeunes Pucerons très agiles sortent de celles-ci et vont se fixer sur la portion latérale des folioles épanouies pour y amener la formation d'un enroulement marginal du limbe vers le haut, caractéristique de *P. follicularia*.

Le 25 mars 1927, j'ai installé sous cloche, à côté d'un jeune rameau de *Pistacia atlantica*, soigneusement scruté à la loupe, deux galles vésiculaires contenant l'une, la fondatrice et quatre jeunes; l'autre, la fondatrice et deux jeunes. Le lendemain 26 mars, les six petits Pucerons ont quitté les galles où ils étaient nés; quatre d'entre eux ayant trouvé leur place suçaient activement de jeunes folioles dont le bord commençait à s'incurver. Les deux autres ne piquèrent que le lendemain. Le 28 mars, j'obtenais six petites cécidies. Ces expériences furent renouvelées avec succès complet les 26; 27 et 28 mars 1927. Reprises en 1928, elles donnèrent des résultats rigoureusement semblables.

Ainsi donc le cycle évolutif de *P. follicularia* se complique de la formation d'une galle transitoire (Derbès), où vit la fondatrice et où elle engendre des jeunes. Ceux-ci, à leur tour, iront provoquer la déformation latérale du limbe en rouleau, qui a valu à l'espèce son nom. Ces faits avaient été entrevus par Courchet, sans affirmation très nette toutefois.

La jeune fondatrice de la galle folliculaire donnera par la suite des aptères d'où naîtront des ailés. Ces ailés iront se fixer aux racines des Graminées où ils déposeront des aptères (Courchet). Les sexués passeront des Graminées au *Pistacia* sur lequel sera pondu l'œuf d'hiver.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le mécanisme de l'action préventive du bismuth contre la spirochétose ictérohéorragique*. Note ⁽¹⁾ de MM. R. SAZERAC et H. NAKAMURA, présentée par M. Roux.

Nous avons montré précédemment ⁽²⁾ que le tartrobismuthate de sodium est capable de préserver le cobaye contre l'infection par le *Spirochaeta icterohemorrhagiae* durant une période assez longue (5 mois au moins), lorsque la substance étrangère et le virus en question sont injectés simultanément. Ainsi que nous l'avons fait déjà remarquer, ce résultat pourrait être expliqué par ce fait que la plupart des composés bismuthiques, même solubles, se déposent en partie dans les tissus où ils sont injectés, constituant ainsi, en quelque sorte, une réserve thérapeutique capable d'agir durant un temps plus ou moins long. D'autre part, en présence d'un phénomène de préservation aussi durable, il est assez logique d'invoquer l'intervention d'un processus de vaccination résultant probablement de l'atténuation du virus par le produit bismuthique. En vue de déterminer quelle est la mieux fondée de ces deux hypothèses, nous avons entrepris les expériences suivantes.

Vingt-cinq cobayes ont reçu, en injection sous-cutanée, 1^{er} par 100^s de tartrobismuthate de sodium en solution aqueuse. Les animaux ainsi traités ont été divisés en cinq lots équivalents. Tous les cobayes ont été ensuite inoculés avec une culture de *Spirochaeta icterohemorrhagiae*, par série de cinq, en même temps que des témoins en nombre égal, à des dates de plus en plus éloignées du moment où ils avaient reçu l'injection bismuthique. En fait les inoculations ont été pratiquées successivement après 7, 15, 23, 32 et 45 jours.

Dans ces conditions, tous les animaux traités par le bismuth, puis inoculés jusqu'au trente-deuxième jour après ce traitement, ont résisté à l'infection par le spirochète, alors que les cobayes témoins, ayant reçu le virus aux mêmes dates, sont morts avec les symptômes de la spirochétose ictérohéorragique. Par contre, les cinq animaux également traités par le bismuth et inoculés quarante-cinq jours après le traitement ont tous succombé à la maladie en question.

⁽¹⁾ Séance du 2 juillet 1928.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 76, 1873, p. 346, et *Bull. Académie de Médecine*, 97, juin 1928, p. 774.

Il résulte de ces données que l'injection préalable de tartrobismuthate de sodium ne préserve plus le cobaye contre la spirochétose ictérohémorragique lorsque l'inoculation du virus est pratiquée après le délai maximum de quarante-cinq jours, alors que la durée de préservation est de cinq mois au moins, lorsque le virus et la substance chimique sont injectés simultanément.

Une différence aussi notable dans le résultat des inoculations pratiquées à des dates considérablement éloignées l'une de l'autre semble bien indiquer que le pouvoir préventif du bismuth contre la spirochétose ictérohémorragique est dû, en grande partie tout au moins, à un phénomène de vaccination dont nous avons indiqué plus haut la possibilité. On peut supposer que le bismuth est à peu près complètement éliminé de l'organisme du cobaye au bout de quarante-cinq jours, alors que persiste encore, durant trois mois et demi au moins, le pouvoir préventif développé grâce à l'action du médicament sur le spirochète.

La préservation contre la spirochétose ictérohémorragique semble du reste pouvoir être réalisée par l'injection d'un mélange, effectué *in vitro*, de la culture microbienne et du tartrobismuthate de sodium, car trois cobayes ayant reçu, respectivement, 2^{cm³} de ce mélange en injection sous-cutanée, étaient encore vivants trois mois après le début de l'expérience.

Ces résultats conduisent naturellement à penser qu'il serait peut-être possible, grâce aux propriétés du bismuth, d'obtenir des phénomènes de vaccination vis-à-vis des autres microorganismes sensibles à l'action de cet élément. Nous avons entrepris, à ce point de vue, des expériences concernant la prévention de la syphilis, dont nous rendrons compte ultérieurement.

La séance est levée à 15^h45^m.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1927 (*suite*).

- Revista del centro estudiantes de agronomía y veterinaria.* Buenos-Aires.
Revista del colegio de ingenieros de Venezuela. Caracas.
Revista do Museu Paulista. São Paulo.
Revista mexicana de ingeniería y arquitectura. Mexico.
Revista zootécnica. Buenos-Aires.
Revue bryologique. Cahen par Athis.
Revue chimique ukrainienne. Kharkov.
Revue de l'industrie minérale. Paris, Saint-Étienne.
Revue Demag. Duisburg.
Revue des combustibles liquides. Paris.
Revue des questions scientifiques. Paris, Louvain.
Revue des roulements à billes (La). Paris.
Revue des voyages (La). Paris.
Revue de viticulture; Journal de la viticulture française et mondiale. Paris.
Revue du génie militaire. Nancy, Paris, Strasbourg.
Revue du Touring-Club de France (La). Paris.
Revue générale de l'électricité. Paris.
Revue générale des sciences pures et appliquées. Paris.
Revue hydrographique. Monaco.
Revue internationale de renseignements agricoles. Rome.
Revue maritime. Paris.
Revue médicale de l'Est. Nancy, Paris.
Revue scientifique du Bourbonnais et du centre de la France. Moulins.
Revue scientifique illustrée. Paris.
Revue zoologique russe. Moscou.
Rocznik Akademii Umiejetnosci w Krakowie. Cracovie.
Rocznik Polskiej Akademji Umiejetnosci. Cracovie.
Rose-Croix (La). Paris.
Rothamsted Memoirs on Agricultural Science. Harpenden.
Rozprawy wydziału matematyczno przyrodniczego. Cracovie.
R. Scuola d'ingegneria. Pisa.
Russian Society of the Amateurs of the Universe's Knowledge (Astronomical Bulletin)
(en russe). Léningrad.

School Life. Washington.

Schweizerische meteorologische Zentralanstalt. Zürich.

Science Reports of the Tôhoku Imperial University. Sendai.

Scientia. Bologna.

Scientific Magazine of the Geological Catheder of Katerynoslaw. Ekaterinoslaw.

Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Tokio.

Seismological Bulletin. Java, Batavia.

Selected (The) Papers From the Journal of the Institute of Electrical Engineers of Japan. Tokio.

Sintesis estadística de la republica oriental del Uruguay. Montevideo.

Sitzungsberichte der mathematisch naturwissenschaftlichen Abteilung der Bayerischen Akademie der wissenschaften. München.

Slavia. Prague.

Smithsonian Institution. Bureau of American Ethnology (Bulletin). Washington.

Smithsonian Institution. United States National Museum (Bulletin). Washington.

Smithsonian Miscellaneous Collections. Washington.

Societas geographica Fennix. Acta geographica. Helsingfors.

— *Fennia.* Helsingfors.

Societas scientiarum fennica (Årsbok Commentationes humanarum litterarum. — Bidrag till natur och Folk Kännedom af Finlands). Helsingfors.

(*A suivre.*)

ERRATA.

(Séance du 25 juin 1928.)

Note de M. G. Valiron, Sur une généralisation d'un théorème de M. Landau :

Page 1817, ligne 4, au numérateur de A, au lieu de 1, lire a_1 ; ligne 6, au lieu de z, lire Z; ligne 9, dans le coefficient de a_n , au lieu de λ , lire λ_n .